



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**GENERACE NANOČÁSTIC ELEKTRICKÝM VÝBOJEM
V KAPALINÁCH**

GENERATION OF NANOPARTICLES BY ELECTRICAL DISCHARGE IN LIQUIDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

LUDMILA ČECHOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. ZDENKA KOZÁKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1192/2017
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Ludmila Čechová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název bakalářské práce:

Generace nanočástic elektrickým výbojem v kapalinách

Zadání bakalářské práce:

- Seznamte se s principem generace elektrického výboje v kapalinách a metodami diagnostiky nízkoteplotního plazmatu.
- Provedte odbornou rešerši s ohledem na různé metody používané pro tvorbu nanočástic a na metody jejich charakterizace.
- Prostudujte tvorbu vybraných nanočástic z vhodných prekurzorů, provedte jejich charakterizaci dostupnými technikami a stanovte vliv experimentálních podmínek na jejich produkci.

Termín odevzdání bakalářské práce: 21.5.2018

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Ludmila Čechová
student(ka)

doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

Abstrakt

Tato bakalářská práce je zaměřena na proces generace nanočástic pomocí elektrického výboje v kapalinách. Teoretická část je zaměřena na generaci elektrického výboje v kapalinách, různé metody přípravy nanočástic včetně metod plazmochemických a na metody charakteristiky nanočástic. Experimentální část se zabývá přípravou stříbrných nanočástic. Jako prekurzor pro generaci nanočástic elektrickým výbojem byl použit vodný roztok dusičnanu stříbrného. Byl zkoumán vliv podmínek experimentu, jako je například vliv polarity napětí, vliv dodávaného výkonu, vliv koncentrace, vliv přidaného elektrolytu a také časový průběh tvorby nanočástic. Všechny odebrané vzorky byly analyzovány pomocí UV-VIS spektrometrie. Pro potvrzení přítomnosti nanočástic v roztoku byl jeden ze vzorků analyzován pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu s energo disperzním spektrometrem pro prvkovou analýzu. Pomocí optické emisní spektroskopie byla provedena diagnostika plazmatu.

Summary

This thesis focuses on the process of nanoparticle generation by electric discharge in liquids. The theoretical part is focused on generation of electric discharge in liquids, various methods of preparation of nanoparticles, including plasmachemical methods and methods of nanoparticle characterization. The experimental part deals with the preparation of silver nanoparticles. As a precursor for generation of nanoparticles by electric discharge, an aqueous solution of silver nitrate was used. The influence of experimental conditions, such as the influence of voltage polarity, influence of delivered power, effect of concentration, effect of added electrolyte and time course of nanoparticle formation were studied. All samples were analyzed by UV-VIS spectrometry. To confirm the presence of nanoparticles in the solution, one of the samples was analyzed by a scanning electron microscope with an energy dispersion spectrometer for elemental analysis. Plasma diagnostics was performed using optical emission spectroscopy.

Klíčová slova

nanočástice, stříbro, elektrický výboj, elektronová mikroskopie, UV-VIS spektrometrie, výboj v roztoku

Keywords

nanoparticles, silver, electrical discharge, electron microscopy, UV-VIS spectroscopy, discharge in liquid

ČECHOVÁ, L. *Generace nanočástic elektrickým výbojem v kapalinách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 28 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Ludmila Čechová

Děkuji vedoucí své bakalářské práce doc. Ing. Zdence Kozákové, Ph.D. za pomoc při měření a za cenné rady a konzultace při zpracovávání této práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Leoši Doskočilovi, PhD. za pořízení snímků z elektronového mikroskopu a EDS analýzu.

Obsah

1	Úvod	2
2	Teoretická část	3
2.1	Plazma	3
2.1.1	Významné vlastnosti plazmatu	3
2.1.2	Využití v medicíně	3
2.2	Generace výboje v kapalinách	4
2.2.1	Teorie zapálení elektrického výboje v kapalinách	5
2.2.2	Procesy generované elektrickým výbojem	5
2.3	Diagnostika plazmatu	5
2.3.1	Optická emisní spektroskopie	6
2.4	Metody přípravy nanočástic	6
2.4.1	Fyzikální metody	7
2.4.2	Chemické metody	7
2.4.3	Fotochemické metody	8
2.4.4	Plazmochemické metody	8
2.5	Metody charakteristiky nanočástic	10
2.5.1	UV-VIS spektrometrie	10
2.5.2	Transmisní elektronový mikroskop	10
2.5.3	Rastrovací elektronový mikroskop	10
2.5.4	Prvková analýza	11
2.5.5	Další metody charakteristiky	11
2.6	Využití Ag nanočástic	12
3	Experimentální část	13
3.1	Chemikálie	13
3.2	Aparatura	13
3.3	Příprava vzorků a průběh experimentu	13
4	Výsledky a diskuze	15
4.1	Vliv polarity napětí a dodávaného výkonu	15
4.2	Časový vývoj	15
4.3	Vliv koncentrace	16
4.4	Vliv elektrolytu	17
4.5	SEM a EDS analýza	18
4.6	Optická emisní spektroskopie	21
5	Závěr	23
6	Literatura	25
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	28

1 Úvod

Plazmový výboj se používá v mnoha odvětvích průmyslu. Své uplatnění našel i v ekologii a v medicíně. V medicíně je nejčastější aplikací plazmatu tzv. litotrypsie, tedy odstraňování ledvinových kamenů [1]. V posledních letech našlo plazma své uplatnění i v nanotechnologiích.

Byla vyvinuta řada postupů a metod pro přípravu nanočástic. Jsou to buď fyzikální top-down metody nebo metody chemické - bottom-up [2]. U fyzikálních metod jde většinou o dělení kovových agregátů [2], odpařování v peci [3], nebo se používá laserová ablace roztoků kovů [3]. V chemických metodách přípravy nanočástic jde převážně o redukce nanočástic z roztoku anorganickými nebo organickými látkami [4]. Existují také metody fotochemické, založené na tvorbě radikálů z roztoku, který byl ozářen UV zářením [5]. Nově se také začíná zkoumat příprava nanočástic pomocí plazmatu. Výzkumníky byla touto metodou připravena řada nanočástic různých tvarů a velikostí z různých prvků. Byly to například nanočástice stříbrné [6], zlaté [7], karbidy wolframu nebo titanu [8]. Metoda se oproti jiným jeví být méně náročná jak z časového hlediska, tak i z hlediska přípravy a ošetření vzorků. Stříbrné nanočástice mají jedinečné antibakteriální vlastnosti, proto se právě tyto částice používají například v textilích, antiseptických sprejích nebo obvazech [9].

Tato bakalářská práce si klade za cíl prostudovat tvorbu nanočástic stříbra elektrickým výbojem v roztoku dusičnanu stříbrného. Nejprve bude v teoretické části probrána problematika generace elektrického výboje v kapalinách, jeho vlastnosti a využití, a poté různé metody tvorby nanočástic a jejich diagnostika.

V experimentální části bude studována tvorba stříbrných nanočástic z dusičnanu stříbrného. Bude zkoumán vliv experimentálních podmínek na tvorbu nanočástic, jako je například vliv polarit napětí, vliv výkonu, vliv koncentrace a vliv přídavku elektrolytu. Nanočástice budou charakterizovány pomocí UV-VIS spektroskopie a rastrovacího elektronového mikroskopu s energo disperzním spektrometrem pro prvkovou analýzu. Nakonec bude provedena diagnostika plazmatu pomocí optické emisní spektroskopie.

2 Teoretická část

2.1 Plazma

Termín plazma zavedl v roce 1928 I. Langmuir a označil ho jako vnitřní část elektrického výboje, na kterou neměly vliv stěny a elektrody výbojky. Plazma je ionizovaný plyn složený z iontů, elektronů (popř. neutrálních atomů a molekul), který vzniká odtržením elektronů z elektronového obalu atomů plynu, či roztržením molekul (ionizací) [10].

Slabě ionizované plazma je plazma, ve které je koncentrace nabitých částic zanedbatelně malá v porovnání s koncentrací neutrálních molekul. Nabité částice se tedy převážně sráží s molekulami plynu. Silně ionizované plazma je takové, ve které koncentrace nabitých částic převládá. Dochází tedy převážně ke srážkám mezi nabitými částicemi. Toto rozdělení charakterizuje i fyzikální vlastnosti plazmatu. Vlastnosti slabě a silně ionizovaného plazmatu se výrazně liší. Plazma můžeme rozdělit i na vysokoteplotní a nízkoteplotní. Plazma považujeme za vysokoteplotní, pokud je střední energie nabitých částic vyšší, než 100 eV. Teplota je v tomto případě vyšší než 1 MK. Za nízkoteplotní plazma považujeme to ve výbojích a plazma používané v plazmových technologiích (i když teplota dosahuje až 10^5 K) [10].

2.1.1 Významné vlastnosti plazmatu

Na rozdíl od plynu plazma obsahuje volné elektrické náboje, a proto je elektricky vodivé. Elektrická vodivost plazmatu je jednou z nejvýznamnějších fyzikálních vlastností. Charakter elektrické vodivosti plazmatu výrazně závisí na tom, jestli je plazma slabě anebo silně ionizované. Pokud je plazma slabě ionizované, narůstá elektrická vodivost s koncentrací nabitých částic. Při konstantní koncentraci nabitých částic klesá vodivost s rostoucí teplotou elektronů. U silně ionizovaného plazmatu je situace odlišná. Elektrická vodivost nezávisí na koncentraci nabitých částic a narůstá s teplotou elektronů. Proto může být plazma při vysokých teplotách vodivější než kovové vodiče [10].

Díky elektrické vodivosti působí na plazma i silné magnetické pole. Magnetické pole zmenšuje koeficient difúze nabitých částic ve směru kolmém na magnetické siločáry, a tím brání jejich úniku. To se dá využít k izolaci vysokoteplotního plazmatu. S narůstající koncentrací nabitých částic se mění i koeficienty tepelné vodivosti a dynamické viskozity [10].

2.1.2 Využití v medicíně

Některé organické aromatické látky jako např. fenol dokáží už ve velmi malých koncentracích znehodnotit pitnou vodu. Jedná se o velmi stabilní látky, které dokáží odolat běžných biologickým metodám čištění pitné vody. Bylo prokázáno, že působením korónového výboje došlo k postupné oxidaci těchto látek. Aromatické látky by mohly být zoxidovány až na CO_2 a vodu, šlo by ale o nákladný a zdlouhavý proces. Hlavním oxidantem vznikajícím ve výbojích v kapalinách jsou OH radikály, které se však slučují na peroxid vodíku. Peroxid vodíku má ale nižší oxidační potenciál než OH radikály. S využitím Fentonovy reakce, kterou znázorňuje rovnice 2.1, lze však celý proces urychlit. V praxi by výboj oxidoval příměsi do takového stupně, ve kterém by již bylo možné použít biologické metody čištění vody. OH radikály mohou být využívány k rozkladu organických barviv, které se

dostanou do odpadních vod z textilního průmyslu. Kombinací výboje a Fentovy reakce dojde rychle k úplnému odbarvení odpadní vody [1].



Dalším problémem v oblasti znečištění vody je mikrobiální znečištění a zarůstání stojatých vod řasami a sinicemi. Byl proveden experiment, ve kterém byl kal z čističky odpadních vod proveden modifikovaným diafragmovým výbojem. Po dvou minutách byly odebírány vzorky, které se poté naředily a nechaly se inkubovat na živné půdě. Po 20 minutách působení výboje počet bakterií ve vzorku klesl o čtyři řády. Podobný experiment byl proveden se vzorkem vody obsahujícím zelené řasy. Z původních 60 tisíc řas tento experiment nepřežila ani jedna [1].

Silné elektrické pole hraje v největší roli v působení elektrického výboje na mikroorganismy. Buněčná membrána má vysokou permitivitu, proto se v elektrickém poli polarizuje a může na ni působit elektrická síla. Při vysoké intenzitě elektrického pole se v membránách vytvářejí póry, které vedou až k nevratnému rozložení membrán buňky. Tento efekt se využívá ke sterilizaci v potravinářství, ale i v medicíně, kde se tvorba pórů využívá ke zvýšení propustnosti membrán nádorových buněk pro cytostatika [1].

Elektrické výboje ve vodě se používají ke generaci fokusovaných rázových vln ve vodě, jejichž nejrozšířenější aplikací je tzv. litotrypsie, neboli odstraňování ledvinových kamenů. Čeští vědci vyvinuli generátor rázových vln se silnoproudým jiskrovým výbojem. Rázová vlna pronikne do člověka díky tomu, že lidské tkáně z 80 procent tvoří voda. Vlna se částečně odrazí od kamene a částečně jím projde. Dojde k namáhání a nakonec i ke zlomení kamene. Postup je opakován, dokud není kámen rozdrcen na malé úlomky velké méně než 1 mm, které poté odejdou z těla přirozenou cestou. Fokusované rázové vlny jsou díky úspěchu s ledvinovými kameny zkoumány ve spojitosti s léčbou nádorů [1].

2.2 Generace výboje v kapalinách

Zapálení elektrického výboje v plynu nebo v kapalině vede ke generování netermického plazmatu. Působení elektrické energie v systému způsobuje pohyb nabitých částic a kolize těchto částic. Tyto kolize vedou k excitaci a ionizaci neutrálních molekul. Takto vytvořené plazma se skládá z nabitých částic jako jsou elektrony, ionty a dokonce i radikály. Generace výboje závisí na prostředí, ve kterém je zapálen. Ovlivňují ji nejméně tři faktory které odlišují kapalinu od plynu. Za prvé je to vyšší hustota, která vyvolá častější kolize částic a jejich nízkou mobilitu. Druhým problémem je vysoká polarita a dielektrické síly mezi molekulami vody. Toto způsobuje tvorbu nehomogenních oblastí v okolí elektrody. Přítomnost a různá mobilita iontů v roztoku je třetím faktorem ovlivňující zapálení výboje. Elektrony a ionty mění směr šíření výboje, a proto je důležitým parametrem pro tvorbu výboje v kapalinách vodivost [11].

Existuje několik konfigurací vhodných pro zapalování a stabilitu výboje v kapalinách. Jde v nich o zesílení elektrického pole tak, aby se v něm dosáhlo vysoké elektrické intenzity dostatečné pro zapálení výboje. V kapalinách je výše elektrické intenzity až 1 MV/cm. Nejčastějšími konfiguracemi jsou hrot-rovina, koaxiální konfigurace nebo tzv. pin-hole (diafragma nebo kapilára). Výboje v kapalinách mohou být zapáleny aplikací stejnosměrného i střídavého napětí [11].

2.2.1 Teorie zapálení elektrického výboje v kapalinách

Oproti výbojům v plynech mechanismus zapálení výboje v kapalinách nebyl dosud úplně vysvětlen. Existují dvě hlavní teorie zapálení toho výboje: elektronová a tepelná [11].

Elektronová teorie říká, že vlivem vysokého elektrického pole jsou urychlovány elektrony v prostoru výboje. Tyto elektrony se poté mohou srážet s molekulami vody a ionizovat je. Srážky elektronů poté vyvolávají laviny volných elektronů a tvorbu tzv. streamerů nebo plazmových kanálů. Tvorba těchto plazmových kanálů (streamerů) závisí na charakteru napětí. Pokud je aplikováno kladné stejnosměrné napětí, volné elektrony jsou přitahovány právě k elektrodě s vysokým kladným napětím. Proud elektronů zanechává pozitivní náboj v čele streamerů, což přitahuje sekundární lavinu elektronů které jsou přitahovány s větší intenzitou. Tyto laviny elektronů vytváří velmi dlouhé plazmové kanály. Na druhou stranu pokud je aplikováno záporné napětí, vytvoří se negativní výboj a lavina elektronů se bude šířit z oblasti se silným elektrickým polem k oblasti se slabým elektrickým polem. Kladný elektrický náboj v primární lavině elektronů začne snižovat intenzitu elektrického pole na konci streameru a to poté vede ke zpomalení vývoje dalších lavin [11, 12].

Dle tepelné teorie způsobuje vysoká proudová hustota, která byla vyvolaná aplikací vysokého elektrického pole, intenzivní ohřev kapaliny. Kapalina začne vytvářet bubliny, které neustále rostou, až nakonec explodují. Vysoká intenzita elektrického pole vytváří v oblasti bublin vysoký potenciální gradient. Ten vede k rozkladu a ionizaci kapalných par v bublině. Primární plazma se tedy vytváří v plynné fázi. Dalším šířením plazmových kanálů se plazma dostane do kapalné fáze, a to excitací a ionizací kapalných molekul [11].

2.2.2 Procesy generované elektrickým výbojem

Zapálením elektrického výboje v kapalině se iniciuje řada fyzikálních a chemických procesů. Ve vodě dochází k produkci radikálů – hydroxylových, vodíkových, kyslíkových nebo peroxidu vodíku. Tyto částice mohou poté snadněji reagovat díky zvýšenému oxidačnímu potenciálu s dalšími molekulami [13]. Z hlediska fyzikálních procesů dochází k tvorbě elektrického pole o vysoké intenzitě v řádech až MV/cm, působení UV záření a také dochází k tvorbě rázových vln, které jsou využívány v různých aplikacích plazmatu [11].

2.3 Diagnostika plazmatu

Pro diagnostiku plazmatu se používají metody jako elektrostatická sonda, vysokofrekvenční metody, optické metody nebo korpuskulární diagnostika. Sondová metoda je nejstarší metodou zkoumání plazmatu. Do plazmatu v elektrickém poli se vloží speciálně upravená elektroda, nazývaná sonda. Na sondu je přivedeno napětí a jeho změnou můžeme při současném měření proudu procházejícího sondou získat voltampérovou charakteristiku, nazývanou sondová charakteristika. Vysokofrekvenční (mikrovlnné) metody mohou být aktivní nebo pasivní. V aktivních metodách se plazma vystaví vysokofrekvenčnímu poli a sleduje se vzájemná interakce. V pasivních metodách se zkoumá mikrovlnné záření vydávané plazmatem v důsledku urychlení elektronů v poli atomů nebo iontů. Optické metody mohou být v aktivní podobě, kdy se plazma ozařuje optickým pásmem, nebo v pasivní formě, která analyzuje a vyhodnocuje spektra detekovaného plazmatu. Mezi hlavní metody patří metoda optické emisní spektroskopie, založená na detekci a analýze záření

emitovaného excitovanými částicemi v plazmatu. Korpuskulární diagnostika se používá tam, kde je potřeba poznat chemické složení plazmatu. K tomu se používá metoda hmotové spektroskopie. Princip spočívá v extrakci částic plazmatu do vysokého vakua, kde se dají identifikovat pomocí hmotnostní spektroskopie [14].

Optické metody diagnostiky můžeme také rozdělit do dvou skupin podle toho, jaký je charakter použitého záření. Emisní spektroskopie je založena na analýze záření emitovaného plazmatem. Tyto metody jsou poměrně jednoduché a neovlivňují plazma samotné. Nevýhodou je, že nezískáme komplexní informace o stavu plazmatu, ale pouze informace o některých atomárních nebo molekulárních stavech. Každému prvku obsaženému v reakční směsi odpovídají emisní čáry, které jsou pro každý prvek charakteristické. Pomocí atlasu čas je možné zjistit přesné prvkové složení plazmatu. Druhou skupinu tvoří metody založené na absorpci záření [15].

2.3.1 Optická emisní spektroskopie

Základní metoda pro diagnostiku plazmatu je optická emisní spektroskopie. OES je univerzální pro nejrozličnější typy plazmatu. Pomocí této metody dokážeme učit informace o složení, teplotě a rozdělení energií. Používají se spektrometry podobné těm, které se používají v UV-VIS spektrometrii. Odlišují se ale rozlišovací schopností, která musí být v řádu setin nm, aby došlo k rozlišení rotační struktury. Navíc není potřeba zdroj záření ve vlastním přístroji. Spektrometr je dále vybaven optickou mřížkou pro rozklad světla, nastavitelnou vstupní šterbinou a detektorem (fotonásobič nebo CCD prvek). Výstupem z OES jsou pásová spektra [16].

2.4 Metody přípravy nanočástic

Nanočástice jsou částice, jejichž alespoň jeden rozměr se pohybuje v rozmezí 1-100 nm. Mezi takového částice můžeme zařadit koloidní částice kovů nebo jejich oxidů. V závislosti na velikosti, tvaru nebo povrchu těchto částic vykazují nanočástice specifické vlastnosti [4]. Vlastnosti stříbrných nanočástic a jejich aplikace budou probrány později v kapitole 2.6.

Kovové nanočástice můžeme připravit dvěma způsoby. Fyzikální, neboli top-down metoda je založena na mechanickém dělení kovových agregátů. Touto metodou vznikají částice, které mají velkou variabilitu a jsou většinou větší než 10 nm. Nejčastěji se nanočástice připravují mechanickým mletím hrudkových materiálů a následnou stabilizací koloidním chránicím činidlem. Další technikou může být odpařování kovu, ale použití je velmi omezené, protože je velmi obtížné touto metodou připravit částice požadované velikosti [2].

Chemická, nebo také bottom-up metoda je mnohem častější. Chemická metoda umožňuje kontrolovat velikost připravovaných nanočástic. Nejčastěji se v současné době využívá chemické nebo elektrochemické redukce solí kovů. Sůl kovu je redukována za vzniku atomů kovu. Tato metoda je velmi jednoduchá a vznikají při ní monodisperzní nanočástice. K ochraně před agregací se používá velké množství stabilizátorů. Nanočástice mohou být připraveny i metodou odstranění ligandů z organokovových sloučenin, například redukce některých organokovových sloučenin platiny a palladia. Tato metoda umožňuje připravit nanočástice kovů o velikosti několika nanometrů. Elektrochemická metoda umožňuje připravit částice požadované velikosti ve velkém množství. Její výhodou je zamezení tvorby

nežádoucích vedlejších produktů, snadná izolace z roztoku a možnost kontroly velikosti nanočástic [2].

2.4.1 Fyzikální metody

Ve fyzikálních procesech se nanočástice kovu syntetizují odpařováním a následnou kondenzací, která může být prováděna za použití pece při atmosférickém tlaku. Zdrojový materiál je odpařován do nosného plynu. Nanočástice různých materiálů, jako jsou Ag, Au a PbS, byly dříve vyráběny za použití této techniky. Tento způsob tvorby nanočástic má však několik nevýhod. Pec zaujímá velký prostor, spotřebovává velké množství energie a zvyšuje teplotu okolí výchozího materiálu, takže trvá dlouhou dobu než dosáhne tepelné stability. Aby pec dosáhla stabilní teploty, vyžaduje spotřebu energie a doba přehřívání může být i několik desítek minut. Kromě velké pece byly nanočástice připraveny pomocí malého keramického ohřívače, který umožnil přípravu stříbrných nanočástic velmi malých rozměrů ve vysoké koncentraci. Tato metoda může mít celou řadu aplikací, například ke generaci nanočástic pro dlouhodobé experimenty při studiu inhalační toxicity [3].

Laserová ablace

Nanočástice byly připraveny i laserovou ablací kovových sytkých materiálů v roztoku. Vlastnosti takto vytvořených nanočástic závisí na mnoha parametrech, jako například vlnová délka laseru, doba trvání laserových impulzů (nejčastěji ve femto, piko, nebo nanosekundách), doba trvání ablace a také vlastnosti roztoku (například přítomnost povrchově aktivních látek). Touto metodou můžeme modifikovat například velikost nebo tvar nanočástic. Tvorba částic je ukončena přidáním povrchově aktivního činidla. Velkou výhodou laserové ablace ve srovnání s jinými způsoby přípravy kovových koloidů je nepřítomnost chemických činidel v roztoku. Proto mohou být touto metodou vyráběny čisté koloidy, které budou užitečné pro další aplikace [3].

2.4.2 Chemické metody

Pro přípravu nanočástic je nejčastěji používaná metoda využívající silná redukční činidla. Například postup, který navrhli Creighton, Blatchford a Albrecht, používá jako silné redukční činidlo tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4). Postup spočívá v přidání roztoku dusičnanu stříbrného AgNO_3 do chlazeného a intenzivně míchaného roztoku NaBH_4 . Tento postup prošel od doby publikace několika úpravami. Vyšla řada publikací, ve kterých došlo například k úpravě koncentrací výchozích látek nebo jejich molárních poměrů. Dalšími zkoumanými faktory jsou například teplota, přítomnost solí kyselin nebo surfaktantů nebo způsob míchání [4].

Použitím silného redukčního činidla, jako například již zmíněného tetrahydridoboritanu sodného, lze dosáhnout velikostí částic v jednotkách nanometrů. Kromě NaBH_4 se též používá citrátový anion, kyselina askorbová, formaldehyd, hydrazin. Také se využívá redukčních účinků vodíku nebo peroxidu vodíku [17, 3].

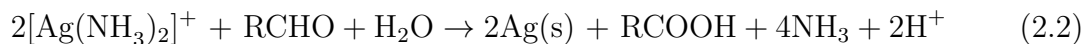
Při použití hydrazinu nebo vodíku jako redukčních činidel se k roztoku přidávají polymerní stabilizátory. Velikosti nanočástic se v případě použití hydrazinu pohybovala v rozmezí 4-6 nm. S přidáním kopolymerů se velikost zmenšovala. Použitím vodíku jako re-

dukčního činidla bylo připraveno koloidní stříbro s velikostí nanočástic asi 2 nm. Velikost těchto částic byla ve většině případů ovlivněna koncentrací použitého AgNO_3 [4].

Příprava nanočástic redukcí organickými látkami

Stříbrné, ale i zlaté nanočástice mohou být připraveny za použití citrátu sodného. Nanočástice stříbra se připravují přidavkem roztoku citrátu trisodného do roztoku dusičnanu stříbrného. Směs musí být udržována ve varu asi jednu hodinu. Takto připravené nanočástice jsou používány v Ramanově spektroskopii. Zlaté nanočástice bývají připraveny redukcí tetrachlorozlatité kyseliny citrátem sodným [4, 18].

Zajímavým způsobem přípravy stříbrných nanočástic je s využitím tzv. Tollensova procesu který probíhá podle rovnice 2.2. Tento proces byl původně používán pro neelektrolytické nanášení vrstev stříbra a pro tvorbu nanočástic byly použity stejné reagenty. Za vhodných podmínek byl smícháním reakčních činidel vytvořen stabilní vodný roztok koloidního stříbra. Pro přípravu byla použita sada roztoků komerčně dodávána k nanášení vrstev stříbra, konkrétně šlo o roztok $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, aktivační roztok ($\text{NaOH} + \text{NH}_3$) a redukční roztok (formaldehyd a sorbitol). Po smíchání byl roztok v lahvičce vložen do ultrazvukové lázně. Nanočástice stříbra se začaly tvořit po několika minutách až půl hodiny. Tato doba je ovlivněna reakčními podmínkami, jako jsou koncentrace jednotlivých složek, reakční atmosféra (vzduch, dusík), poměr mezi jednotlivými složkami a také teplota lázně. Čím vyšší byla koncentrace jednotlivých činidel, tím vyšší byla rychlost reakce. Velikost takto připravených částic se pohybovala v rozmezí 20-50 nm a mohou být skladovány až po dobu jednoho roku bez toho, aby došlo k agregaci nebo sedimentaci částic v roztoku [19].



2.4.3 Fotochemické metody

Při tomto způsobu přípravy nanočástic obsahuje roztok stříbrnou sůl, stabilizátory a organickou látku. Interakcí UV záření s organickou látkou dojde k tvorbě radikálů, které působí jako silné redukční činidlo a reagují se stříbrnými ionty za vzniku koloidního stříbra [5].

Pro přípravu byl použit roztok AgClO_4 , propanolu, acetonu a polymerních stabilizátorů v různých koncentracích. Jako zdroj UV záření byla použita rtuťová výbojka. UV záření generovalo ketyllové radikály excitací acetonu a následným odběrem vodíkových atomů z 2-propanolu. Jako stabilizátor byly použity polyethylenimin, polyfosfát sodný, polyakrylát sodný a polyvinylpyrrolidon. Nanočástice s nejužší distribucí velikosti a nejlepšími optickými vlastnostmi byly získány za použití polyethyleniminu [5].

2.4.4 Plazmochemické metody

Syntéza nanočástic plazmatickým výbojem je velmi elektivní metoda z několika důvodů. Velmi vysoká teplota umožňuje kompletní štěpení reagující látky na částice v nanoměřítku. Vysoká energetická hustota může vést k vysoké produkci nanočástic. Nevýhoda vysokých teplot je ta, že při chlazení může docházet k tvorbě okrajových vrstev a nerovnoměrnosti. Výhody procesu syntézy nanočástic plazmatem byly dokázány řadou výzkumů.

Byla použita řada plazmových reaktorů a nanočástice byly vytvořeny z mnoha různých materiálů. Z reaktorů byly použity například ty, kde dochází ke vstřikování reaktantů do trysky plazmového hořáku. Větší částice byly odpařeny a použity jako reaktanty a byly do plazmatu vstřikovány v plynné fázi. Několika výzkumníky byl plazmatem připraven karbid křemíku a byly na to použity různé typy reaktorů. Ve většině těchto případů byly plazmové výpary uhašeny smícháním se studeným plynem [20].

Základní mechanismus tvorby nanočástic elektrickým výbojem v kapalinách nebyl zatím zcela pochopen. Materiál vytvářející nanočástice může být dodáván elektrodami, nebo může být rozpuštěn v roztoku. Elektrické výboje v kapalinách mohou iniciovat řadu fyzikálních a chemických procesů, včetně intenzivního plazmového výboje, tvorby rázových vln a různých reaktivních sloučenin, které se mohou podílet na tvorbě nanočástic. V závislosti na fyzikálních podmínkách elektrického výboje mohou být připraveny nanočástice o různém složení, struktuře a velikosti [21].

Ukázalo se, že pulzní elektrický výboj mezi elektrodami ponořenými do nevodivé nebo slabě vodivé kapaliny poskytuje jednoduchý a účinný způsob syntézy nanočástic různých kompozic s průměrnou velikostí v rozmezí od 5 do 50 nm. Morfologie, fázová struktura a složení vzniklých částic jsou definovány vypouštěcím režimem a složením kapaliny, ve které je výboj vytvořen. Byly zjištěny podmínky pro syntézu oxidů, karbidů a silicidů kovů (například oxidů mědi a zinku, karbidů titanu a wolframu, silicidů gadolinia). Nanočástice z oxidu zinečnatého se vyráběly v destilované vodě v pulzní plazmě s elektrickým výbojem a byla prokázána možnost jejich dopingu s atomy dusíku během syntézy. Byla prokázána možnost syntetizovat měďnaté chalkogeny CuInSe_2 elektrochemickým vypouštěním směsi měďného, indiového a selenového prášku [8].

Za použití obloukového výboje mezi titanovými elektrodami byly připraveny stříbrné nanočástice z roztoku AgNO_3 . Tímto způsobem byly vytvořeny částice o velikosti asi 18 nm. Jako stabilizátor nanočástic byl použit citrát sodný. Výhodou této metody je, že dochází k přímé redukci stříbra z roztoku pomocí elektronů, které vycházejí z výboje. Titanové elektrody byly vybrány proto, že mají vysokou teplotu tání a jsou spíše inertní, neovlivňují tvorbu nanočástic [6].

Pomocí plazmatu byly připraveny i zlaté nanočástice. Parametry zpracování plazmatu ovlivňují tvar, velikost a rychlost syntézy. Ve vodném roztoku byly vytvořeny částice různých tvarů a velikostí. Velikost zlatých nanočástic může být od 5 nm do několika stovek nm v závislosti na koncentraci roztoku v rozmezí 2.5 M do 1 mM (částice byly generovány z roztoku HAuCl_4). V roztoku se tvořil i peroxid vodíku, který měl pravděpodobně vliv na redukci Au^{3+} iontů na Au^0 [7].

Elektrickými výboji v kapalinách byly připraveny nanočástice karbidů a oxidů kovů. Morfologie a prvkové složení nanočástic je obvykle zkoumáno pomocí transmitního elektronového mikroskopu a rentgenovou difrakční analýzou. Technika se ukázala jako vhodná pro přípravu částic různých sloučenin za využití vhodných párů kovových a grafitových elektrod ponořených do vhodného roztoku. Tímto způsobem byly připraveny karbidy wolframu a titanu (WC, TiC), oxidu zinečnatého a měďné nanočástice enkapsulované do uhlíku. Byly studovány fyzikální a chemické procesy způsobené výbojem v kapalinách s cílem optimalizovat proces syntézy nanočástic. [21].

2.5 Metody charakteristiky nanočástic

2.5.1 UV-VIS spektrometrie

Ultrafialová a viditelná spektrometrie je založena na absorpci ultrafialového a viditelného záření (200-800 nm) roztokem. Absorpcí záření dojde k excitaci valenčních elektronů v molekulových orbitalech. Kyvetou, která obsahuje roztok našeho vzorku, prochází zářivý tok. Při průchodu kyvetou je tento tok ochuzen o záření, které vzorek absorboval. Vlnová délka absorbovaného záření je typická pro danou látku [22].

Podle Lambert-Beerova zákona je absorbance přímo úměrná koncentraci látky. Tento zákon znázorňuje vzorec 2.3, kde A je absorbance roztoku, ε_λ je molární absorpční koeficient (který je pro danou látku za určitých podmínek při stejné vlnové délce konstantní), c je látková koncentrace a l je tloušťka kyvety. Tento zákon se využívá ke kvantitativnímu stanovení. Lambert-Beerův zákon platí pouze pro zředěné roztoky [22].

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l \quad (2.3)$$

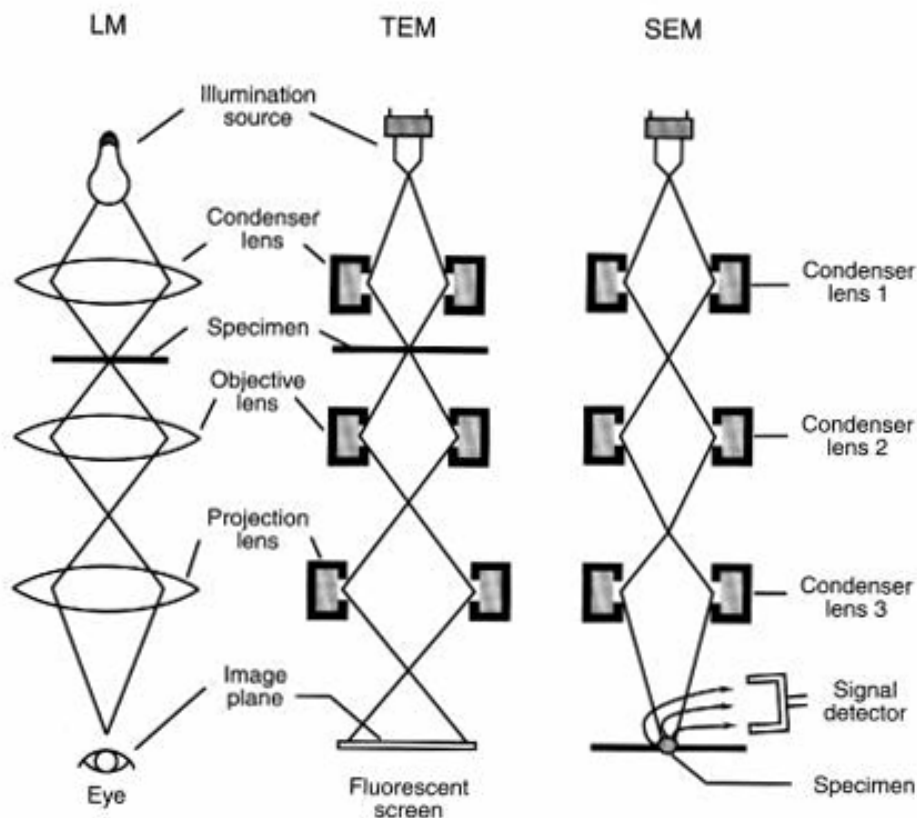
2.5.2 Transmisní elektronový mikroskop

Transmisní elektronová mikroskopie je technika využívající elektronový svazek pro zobrazování předmětů v nanorozměrech. Konstrukce vychází z běžného optického mikroskopu, ale místo svazku fotonů se používá svazek elektronů. Elektronový mikroskop dosahuje lepšího rozlišení a zvětšení než optický mikroskop. Osvětlovací soustava mikroskopu se skládá ze zdroje elektronů a ze soustavy zobrazovacích členů (kondenzorů), které soustřeďují svazek elektronů na námi pozorovaný předmět. Poté, co elektronové záření projde vzorkem, promítne zvětšovací optická soustava zvětšený obraz na detektor nebo fluorescenční stínítko. V elektronovém mikroskopu je zpravidla zdrojem elektronů vlákno z wolframu, uhlíková nanotuba nebo monokrystal boridu lanthanu. Kondenzor soustřeďuje elektrony na vzorek. Elektrony, které dopadnou na vzorek, mohou různě interagovat se vzorkem a toho se dá poté využít k získání informací o vzorku. Elektrony se mohou odrazit, rozptýlit nebo může dojít k excitaci vzorku a generaci fotonů [23].

2.5.3 Rastrovací elektronový mikroskop

Rastrovací elektronový mikroskop (SEM) je druhý nejběžnější typ elektronového mikroskopu. Používá se zejména při studiu povrchu materiálů. Rozlišení tohoto mikroskopu je dáno soustředěním svazku elektronů na plochu o rozměrech až 0,4 nm. Tato plocha je poté posouvána po povrchu vzorku vychylovacími cívkami. Měření pak probíhá pomocí technik měření odražených a rozptýlených primárních a sekundárních elektronů (jako např. BSE, EBSD, EDS atd.). Lze určit také chemické složení vzorku pomocí spektrální analýzy detekovaných částic. Vzorek je u SEM umístěn na konci funkčního prostoru mikroskopu [23].

Rozdíl mezi světelným mikroskopem, transmisním elektronovým mikroskopem a rastrovacím elektronovým mikroskopem je znázorněn na obrázku 2.1.

Obrázek 2.1: Srovnání světelného mikroskopu, TEM, SEM¹.

2.5.4 Prvková analýza

Jedním z detektorů u SEM je tzv. energo disperzní spektrometr (EDS), který je učen pro prvkovou analýzu vzorku. Dopadem primárního elektronu dojde k vyražení elektronu z valenční vrstvy prvku, měří se energie rentgenového záření vyvolaného tímto jevem. Podle množství rentgenového záření lze určit, o jaký prvek se jedná [24].

2.5.5 Další metody charakteristiky

Metoda dynamického rozptylu světla je založena na sledování Brownova pohybu částic v roztoku [18].

Laserová difrakce je technika pro stanovení distribuce velikostí částic. Na průtokovou celu je zaměřen laserový svazek, který se průtokem částic difraktuje. Informaci o velikosti částic poté dává difrakční obraz, který je pomocí Fourierovy transformace převeden na distribuční křivku. Laserovou difrakci je vhodné doplňovat snímky z elektronového mikroskopu, protože neposkytuje obraz částic, ale pouze difrakční obraz [25].

Mikroskopie atomárních sil (AFM) funguje na principu interakce mezi hrotem a vzorkem. Mezi hrotem a vzorkem existují přitažlivé a odpuzivé síly. AFM lze použít na elektricky vodivé i nevodivé vzorky, protože mezi všemi typy atomů působí silové účinky. Na ohebném nosníku je umístěn velmi ostrý hrot, pomocí kterého je realizováno vlastní mě-

¹Převzato z <https://cmrf.research.uiowa.edu/transmission-electron-microscopy>

ření. Pohybem hrotu po povrchu vzorku dochází k ohybu raménka, jehož deformace je poté měřena detektorem [23]

2.6 Využití Ag nanočástic

Nanočástice stříbra se v biomedicínských oborech používají kvůli svým terapeutickým vlastnostem. Ag částice mají jedinečné optické, elektronické a antibakteriální vlastnosti díky kterým mají využití v biosenzorice, fotonice, elektronice a antimikrobiálních aplikacích. Silná antimikrobiální aktivita je hlavním důvodem proč se tyto částice zkoumají a používají pro vývoj různých produktů, jako například textilií, antiseptických sprejů nebo obvazů. Antimikrobiální aktivita stříbrných nanočástic závisí na jejich velikosti, tvaru a povrchu. Proto je zapotřebí vyvinout částice s dobrými morfologickými a fyzikálně-chemickými vlastnostmi, aby bylo možné rozšířit jejich využití v biomedicínských aplikacích. V poslední době získali stříbrné nanočástice zvýšenou pozornost díky jejich terapeutickým aplikacím, jako například jejich slibné použití jako protirakovinné látky. Bylo dosaženo pozitivních výsledků při začlenění stříbrných nanočástic do léčby rakoviny [9].

Některé fyzikálně-chemické vlastnosti stříbrných nanočástic jako velikost, tvar, povrchový náboj, agregace nebo rychlost rozpouštění, jsou zvláště důležité pro jejich interakci s živou soustavou. Menší částice mají větší plochu povrchu a proto mají vyšší toxický potenciál. Je známo, že tvar stříbrných nanostruktur může dramaticky ovlivnit jejich fyzikální a chemické vlastnosti. Studie zjistily, že biologické účinky stříbrných nanočástic závisí na jejich povrchových nábojích, které mohou ovlivnit interakci částic s živými systémy [9].

Odolnost patogenních mikroorganismů vůči antibiotikům vede vědce k neustálému vývoji nových léků. V poslední době bylo vyvinuto jen pár nových antibiotik a žádné z nich nepůsobilo proti bakteriím odolným vůči léčivům. Protože nanočástice stříbra prokázaly, že mají antimikrobiální aktivitu, vývoj nových aplikací v této oblasti z nich činí atraktivní alternativu antibiotik. Nanočástice stříbra mají schopnost snižovat mikrobiální infekce na kůži a spáleninách. Také dokáží zabránit bakteriální kolonizaci na površích zařízení jako jsou katétry nebo protézy. Přestože jsou antimikrobiální účinky derivátů stříbra dobře zdokumentovány, mechanismy této aktivity nejsou dobře známy. Některé práce navrhuji tvorbu a ukládání granulí stříbra na stěně mikrobiálních buněk, zatímco jiné práce připisují toxický účinek stříbra inaktivaci esenciálních enzymů tvorbou komplexů s katalytickou sítí thiolových skupin v cysteinových zbytcích [26].

3 Experimentální část

3.1 Chemikálie

Pro generaci nanočástic elektrickým výbojem byl použit roztok dusičnanu stříbrného o koncentracích v rozmezí 25 mg/l až 150 mg/l. Pro studium vlivu přidaného elektrolytu byl použit roztok dusičnanu sodného o koncentracích 25 mg/l a 50 mg/l. Roztoky byly připravovány rozpuštěním daného množství látky v destilované vodě.

3.2 Aparatura

Experimenty byly prováděny vždy s 500 ml roztoku v kádince o objemu 1 l. Kádinka byla postavena na stojanu, ke kterému byla připevněna tryska pro generaci elektrického výboje a hliníková protielektroda. Na obrázku 3.1 je fotografie aparatury s roztokem před zapálením výboje. Aparatura byla připojena ke zdroji stejnosměrného napětí. Výkon výboje se zpravidla pohyboval v rozpětí 30-100 W.

Vždy před a také po ukončení experimentu byla změřena vodivost pomocí konduktoometru. Teplota a pH roztoků byla měřena pomocí pH metru. Při každém experimentu byl měřen čas pomocí stopky.

Absorbční spektra jednotlivých vzorků byla měřena pomocí UV-VIS spektrometru. Vlnová délka byla vždy nastavena v rozmezí 250-600 nm. Měření vzorků probíhalo v křemenné kyvetě.

Pro potvrzení přítomnosti stříbrných nanočástic v roztoku byla také provedena analýza jednoho ze vzorků pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM-7600F (Tokyo, Japonsko) a energo disperzního spektrometru pro analýzu prvkového složení.

Pro diagnostiku plazmatu byl použit spektrometr Jobin Yvon TRIAX 550 s CCD detektorem chlazeným dusíkem a počítač se softwarem SynerJY. Bylo snímáno spektrum v rozsahu 270-800 nm a byla použita mřížka se 1200 vrypů/mm.

3.3 Příprava vzorků a průběh experimentu

Pro přípravu roztoků bylo vždy naváženo požadované množství dusičnanu stříbrného na analytických vahách a toto množství bylo rozpuštěno v určitém objemu destilované vody. Před začátkem experimentu byla změřena teplota, pH a vodivost roztoku a byl odebrán nultý vzorek pomocí injekční stříkačky do zkumavky. Kádinka s 500 ml roztoku byla postavena na stojan a do roztoku byla ponořena tryska s protielektrodou. Byl zapálen elektrický výboj. Každých 30 sekund byl výboj zastaven a pomocí injekční stříkačky byl odebírán vzorek roztoku ošetřeného výbojem pro pozdější analýzu na UV-VIS spektrometru. Experiment probíhal 2 minuty, na konci experimentu jsme tedy měli celkem 5 vzorků. Po ukončení experimentu byla opět změřena teplota, pH a vodivost roztoku v kádince. Pokaždé docházelo ke zvýšení teploty a vodivosti roztoku.

U odebraných vzorků byla poté změřena absorbční spektra na UV-VIS spektrometru. Analýza vzorků pomocí UV-VIS spektrometrie byla zvolena jako hlavní metoda analýzy, která probíhala vždy ihned po ukončení všech experimentů. V laboratoři plazmochemie, kde všechny experimenty probíhaly, byl k dispozici pouze UV-VIS spektrometr, proto

3.3. PŘÍPRAVA VZORKŮ A PRŮBĚH EXPERIMENTU



Obrázek 3.1: Fotografie aparatury.

většina analýz probíhala na něm. Další analýzy nanočástic pomocí SEM a EDS poté probíhaly v jiné laboratoři.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Vliv polarity napětí a dodávaného výkonu

Prvním krokem v tvorbě nanočástic elektrickým výbojem bylo zjistit, při jakém zapojení trysky bude k tvorbě docházet. Byl připraven roztok dusičnanu stříbrného o koncentraci 100 mg/l podle postupu v podkapitole 3.3.

Do kádinky bylo odlito 500 ml připraveného roztoku. Nejprve měla tryska kladnou polaritu (anoda) a hliníková protielektroda měla zápornou polaritu (katoda). Napětí bylo vždy stejnosměrné. Výkon výboje byl 30 W. Měření a odebírání vzorků probíhalo tak, jak bylo popsáno v podkapitole 3.3. Poté byl roztok ošetřený plazmatem nahrazen novým neošetřeným roztokem AgNO_3 a celý postup byl zopakován se stejným zapojením, pouze výkon výboje byl tentokrát 115 W.

Následně byla tryska zapojena tak, že měla zápornou polaritu a hliníková elektroda měla kladnou polaritu a celý postup byl zopakován, vždy s novým neošetřeným roztokem, nejprve při výkonu 40 W a poté 100 W.

Vzorky odebrané v průběhu experimentů byly později analyzovány pomocí UV-VIS spektrometru.

Na obrázku 4.1 je srovnání absorbčních spekter konečných vzorků odebraných po 2 minutách působení výboje. Pro srovnání byl použit roztok dusičnanu stříbrného před ošetřením plazmatem. Absorbance koloidního stříbra je okolo 400 nm. Z grafu je tedy patrné, že k tvorbě nanočástic docházelo tehdy, když byla tryska zapojena jako katoda (v legendě grafu značena znaménkem -) a hliníková protielektroda jako anoda (v legendě označena jako +). Také můžeme v grafu vidět že při výkonu 40 W je pík menší, než při výkonu 100 W, s vyšším výkonem tedy dochází k vyšší tvorbě nanočástic.

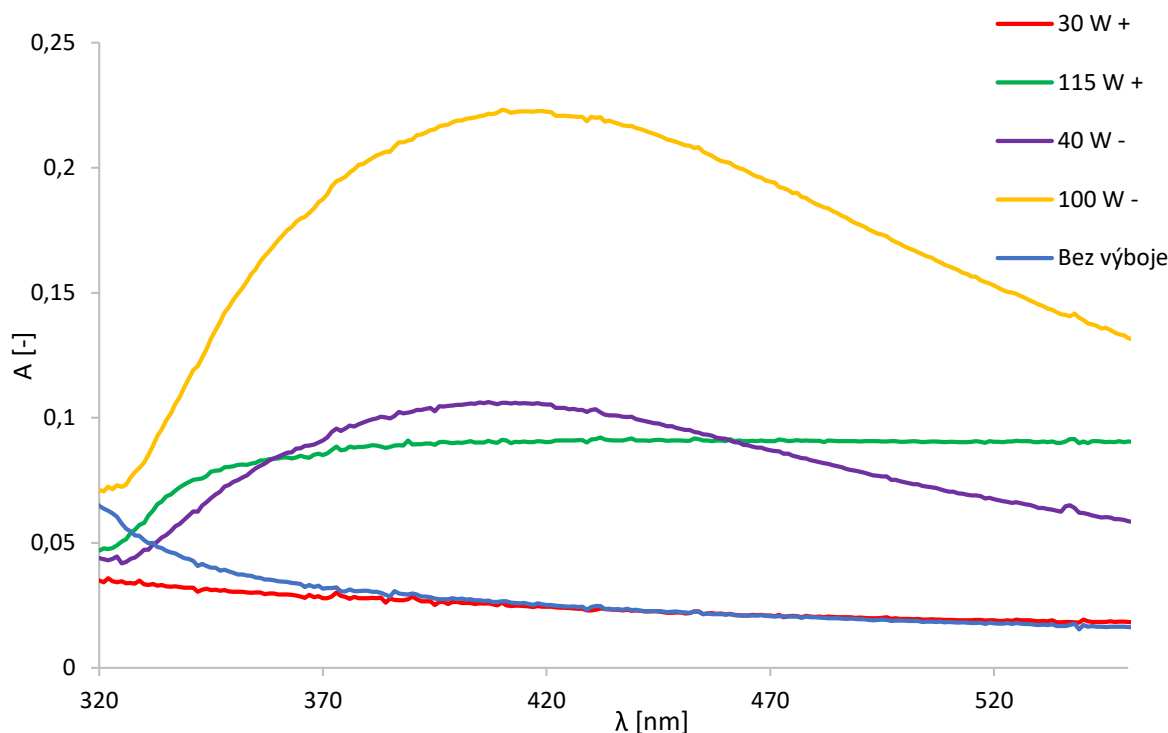
Tento experiment se zapojením aparatury byl později ještě jednou zopakován pro potvrzení výsledků z prvního experimentu. Opět s roztokem dusičnanu stříbrného o koncentraci 100 mg/l. Výkon výboje byl v případě zapojení trysky jako katody i anody 50 W.

Z roztoku o koncentraci 100 mg/l dusičnanu stříbrného, který byl plazmatem ošetřen při výkonu 50 W se zapojením trysky jako katody (záporná polarita), byl odebrán vzorek na pozdější analýzy pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu spojeného s energo disperzním spektrometrem pro prvkovou analýzu roztoku.

4.2 Časový vývoj

Pro zjištění doby, za kterou se začnou tvořit nanočástice při působení elektrickým výbojem na roztok, byly vzorky odebírány v půlminutových časových intervalech. Na začátku byl vždy odebrán nultý vzorek se kterým byly poté všechny vzorky srovnávány. Celý postup je popsán v podkapitole 3.3.

Na obrázku 4.2 je znázorněn časový průběh tvorby nanočástic. Počáteční koncentrace dusičnanu stříbrného byla v tomto experimentu 100 mg/l a výkon byl 50 W. V grafu je vidět srovnání absorbčních spekter všech vzorků odebraných při průběhu experimentu, včetně vzorku odebraného v čase 0 pro lepší srovnání. Po prvních 30 sekundách působení výboje je množství nanočástic velmi malé a téměř zanedbatelné. Již po 60 sekundách je však z grafu vidět nárůst nanostříbra v roztoku. S časem tedy dochází k nárůstu nanočástic v roztoku, krom toho ale též dochází k tvorbě agregátů, které byly viditelné pouhým okem.



Obrázek 4.1: Srovnání absorbčních spekter po 2 minutách výboje při různých polaritách a výkonech, koncentrace původního roztoku AgNO_3 vždy 100 mg/l

Skok na 379 nm byl způsoben výměnou mřížky ve spektrometru, jedná se pouze o vadu přístroje.

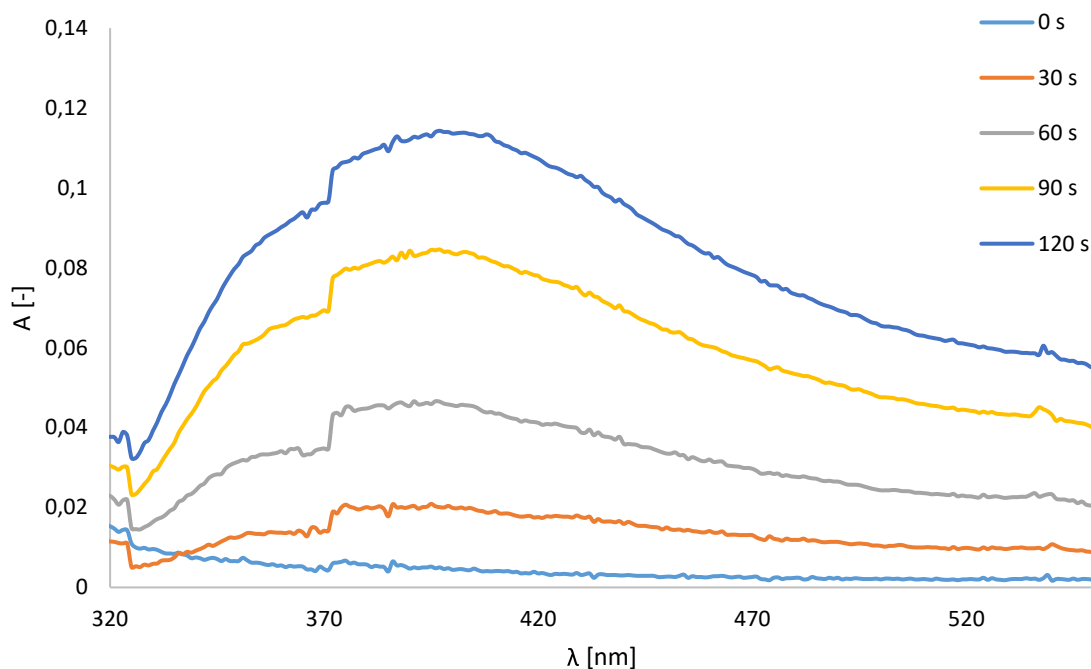
4.3 Vliv koncentrace

V tomto experimentu byl sledován vliv koncentrace roztoku dusičnanu stříbrného na tvorbu nanočástic. Byla připravena koncentrační řada roztoků o následujících koncentracích - 25 mg/l, 50 mg/l, 75 mg/l a 150 mg/l. Všechny roztoky byly ošetřeny plazmatem dle popisu v podkapitole 3.3 a také byly dle tohoto postupu opět odebrány vzorky na analýzu pomocí UV-VIS spektrometru. Výboj byl vždy zapálen na co nejnižší možný výkon, hodnoty se pohybovaly v rozmezí 60-100 W.

Na obrázku 4.3 jsou výsledná absorbční spektra vzorků odebraných po 2 minutách působení výboje. Ukázalo se, že již při koncentraci roztoku 25 mg/l docházelo k tvorbě nanočástic. Při této koncentraci je pík při 400 nm nejmenší. Potřebný výkon pro zapálení výboje při této koncentraci byl 60 W.

Při koncentracích 50 mg/l a 75 mg/l jsou píky téměř totožné a jsou také ze všech měření nejvyšší. Potřebný výkon pro zapálení výboje byl u roztoku o koncentraci 50 mg/l 100 W, u 75 mg/l to bylo 80 W.

U koncentrace 150 mg/l dochází k mírnému poklesu produkce nanočástic oproti předchozím dvěma koncentracím. Vyšší koncentrace zkoumány nebyly. Je možné, že s dalším navýšením koncentrace by docházelo k dalšímu poklesu produkce nanočástic. Výkon byl tentokrát 70 W. Z hlediska efektivity tvorby nanočástic tedy postačí nižší koncentrace dusičnanu stříbrného (popřípadě jiné látky, která by k tvorbě nanočástic byla používána).



Obrázek 4.2: Časový průběh tvorby nanočástic elektrickým výbojem, záporná polarita trysky při výkonu 50 W, původní koncentrace AgNO_3 byla 100 mg/l

Bylo pozorováno, že stejně jako s přibývajícím časem, tak i se zvyšující se koncentrací roztoku dusičnanu stříbrného docházelo k tvorbě viditelných agregátů, což není pro další potencionální aplikace stříbrných nanočástic vhodné.

4.4 Vliv elektrolytu

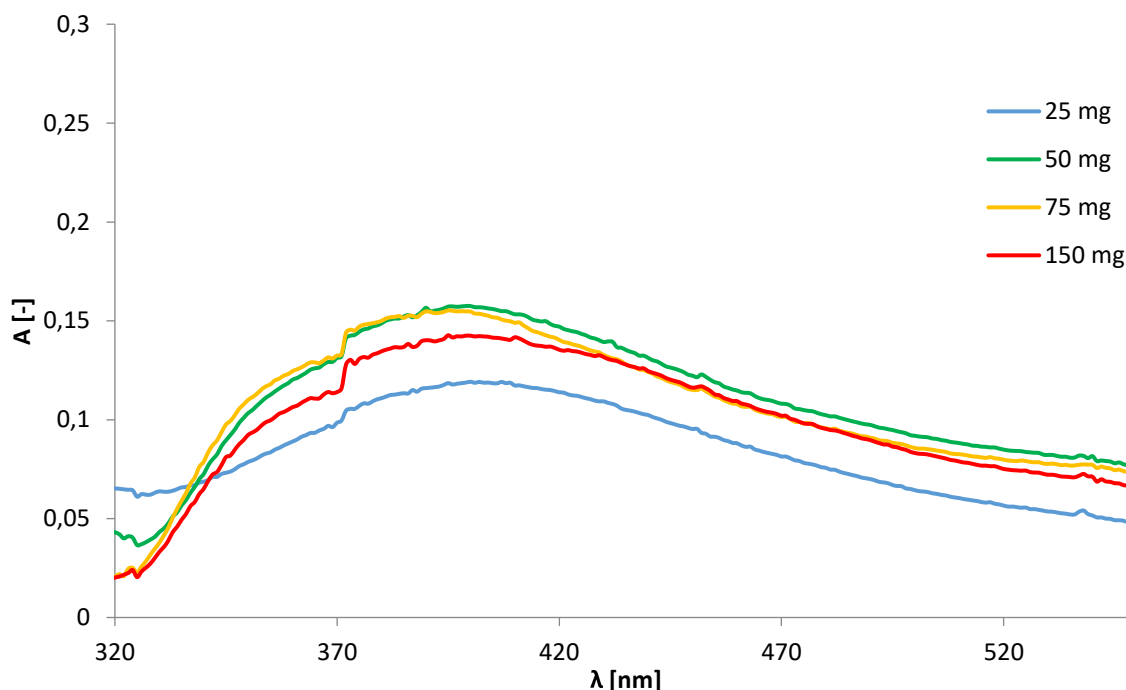
Pro studium vlivu přidaného elektrolytu na tvorbu nanočástic elektrickým výbojem byl do roztoku dusičnanu stříbrného přidán dusičnan sodný.

Byl připraven roztok dusičnanu stříbrného o koncentraci 100 mg/l. Do dvou kádinek bylo odlito po 500 ml tohoto roztoku. Do první kádinky bylo k roztoku přidáno 50 mg dusičnanu sodného (výsledná koncentrace 25 mg/l), do druhé kádinky bylo přidáno 100 mg dusičnanu sodného (výsledná koncentrace 50 mg/l). Připravené roztoky byly ošetřeny plazmatem a byly odebrány vzorky dle postupu v podkapitole 3.3.

U roztoků obsahujících elektrolyt došlo ke zvýšení vodivosti. Roztok obsahující 25 mg/l NaNO_3 měl vodivost 210 μS , Roztok obsahující 50 mg/l NaNO_3 měl vodivost 330 μS . Roztoky bez elektrolytu obvykle dosahovaly vodivosti okolo 100 μS .

Pro zapálení výboje v roztocích obsahujících elektrolyt bylo potřeba dodat mnohem menší výkon než u roztoku bez elektrolytu. Pro oba roztoky obsahující elektrolyt to bylo 40 W. Pro roztoky bez elektrolytu to obvykle bylo v rozmezí 60-100 W, jak již bylo zmíněno v podkapitole 4.3. Tato skutečnost by mohla znamenat, že pokud přidáme k roztoku, ze kterého chceme generovat nanočástice, elektrolyt, bude spotřeba energie menší a tudíž by to z ekonomického hlediska mohlo být výhodnější.

Všechny vzorky byly analyzovány pomocí UV-VIS spektrometru. Výsledná spektra po 2 minutách působení výboje jsou na obrázku 4.4. Ukázalo se, že přítomnost elektrolytu



Obrázek 4.3: Absorbční spektra roztoků AgNO_3 různých koncentrací po 2 minutách výboje, záporná polarita trysky

sice snižuje spotřebu energie, kromě toho ale také snižuje schopnost plazmatu vygenerovat z roztoku nanočástice. V grafu můžeme vidět, že při koncentraci 25 mg/l NaNO_3 k tvorbě nanočástic stříbra ještě docházelo, vyšší koncentrace už však vhodné nejsou.

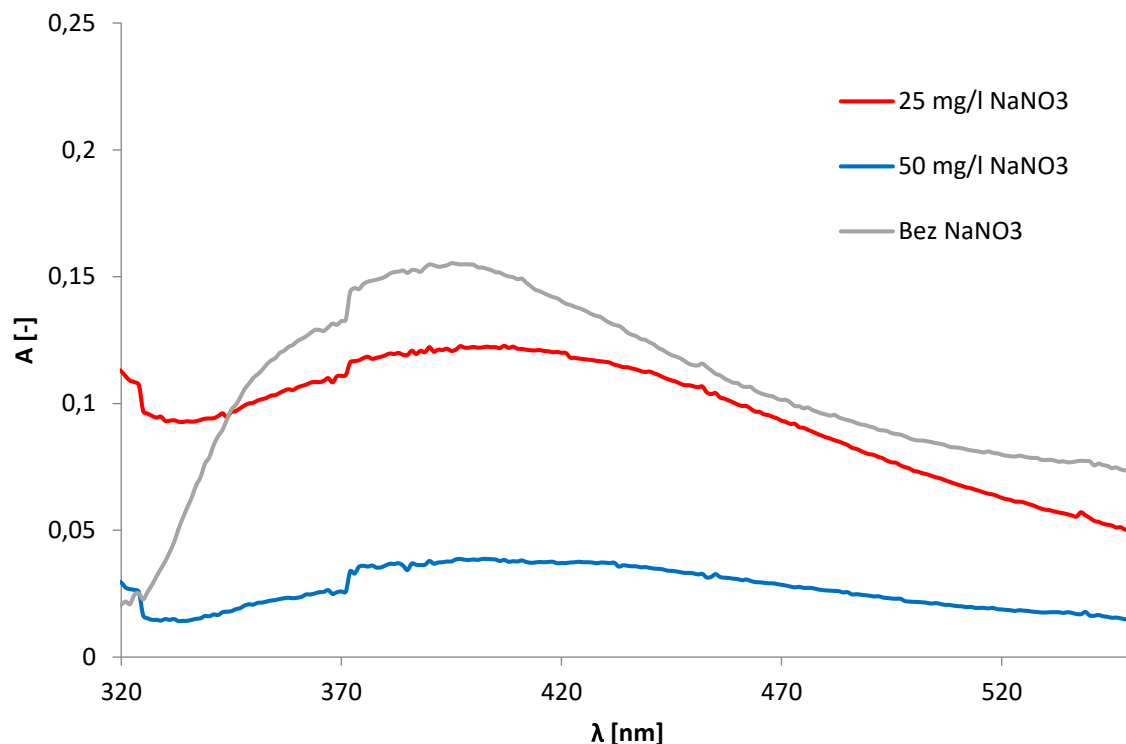
4.5 SEM a EDS analýza

Pro potvrzení, že se v roztoku skutečně nachází stříbrné nanočástice, byla provedena analýza pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM-7600F (Tokyo, Japonsko), zvětšení 3000x a 50 000 x. Pro analýzu částic z hlediska prvkového složení byl použit energo disperzní spektrometr. Urychlovací napětí bylo 10 kV.

Vzorek pro SEM a EDS analýzu byl připraven odpařením 20 kapek roztoku koloidního stříbra na speciálních hliníkových držácích. Pro analýzu byl použit roztok o koncentraci 100 mg/l odebraný po 2 minutách působení elektrického výboje.

Na obrázku 4.5 je snímek vzorku z elektronového mikroskopu, zvětšení 3000x. V červeně zvýrazněné oblasti jsou samostatné stříbrné nanočástice, větší útvary jsou agregované nanočástice. Na obrázku 4.6 se zvětšením 50000x můžeme dle měřítka vidět, že vytvořené nanočástice mají velikost okolo 100 nm. Tato skutečnost dokazuje, že opravdu došlo k tvorbě nanočástic. Opět můžeme na obrázku vidět i vytvořené shluky nanočástic.

Co se týče přítomnosti agregátů ve vzorku, nabízí se v tomto ohledu dvě možnosti, jak k jejich tvorbě mohlo dojít. První je ta, že k tvorbě agregátů došlo již při ošetřování roztoků plazmatem. Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, viditelné agregáty se tvořily například při vysokých koncentracích dusičnanu stříbrného v roztoku nebo pokud byl roztok ošetřován plazmatem příliš dlouho. Vzorek pro SEM byl odebrán z ošetřeného



Obrázek 4.4: Absorbční spektra roztoků AgNO_3 o koncentraci 100 mg/l s přidavkem elektrolytu NaNO_3 po 2 minutách výboje, záporná polarita trysky, výkon 40 W

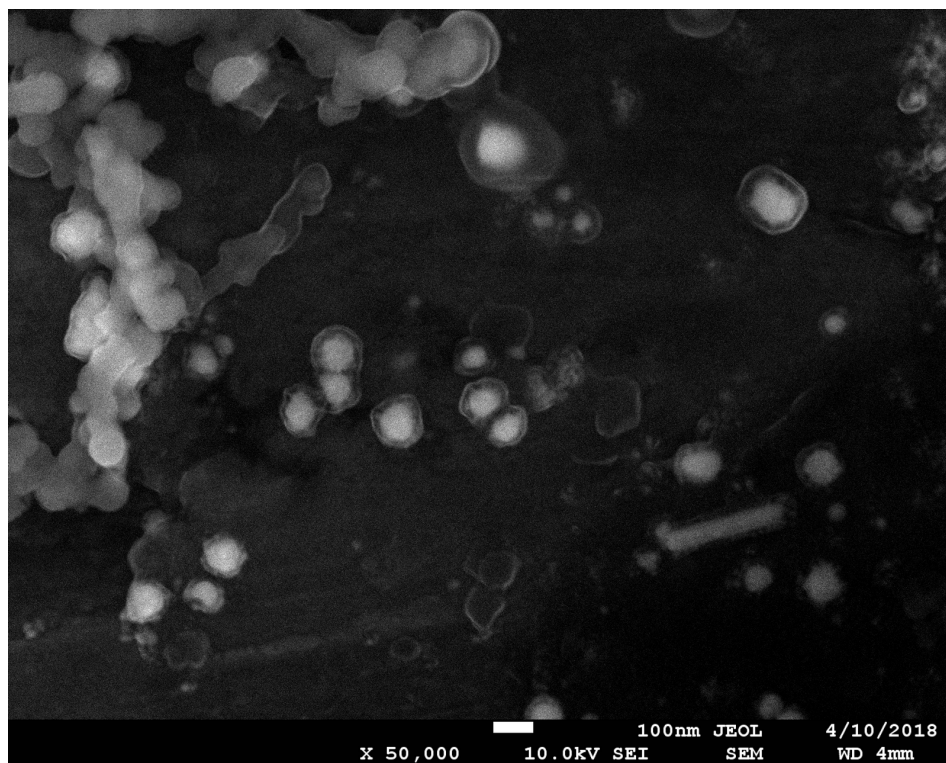
roztoku dusičnanu stříbrného o koncentraci 100 mg/l a po 2 minutách působení výboje, což se mohlo podepsat na tvorbě agregátů.

Druhým způsobem, jak tvorbě agregátů mohlo dojít, by mohla být příprava vzorku na analýzu pomocí SEM. Protože byl vzorek připraven odpařením asi 20 kapek roztoku, mohlo právě při odpařování dojít k tvorbě agregátů. Nejpravděpodobnější však je, že šlo o kombinaci obou těchto faktorů.

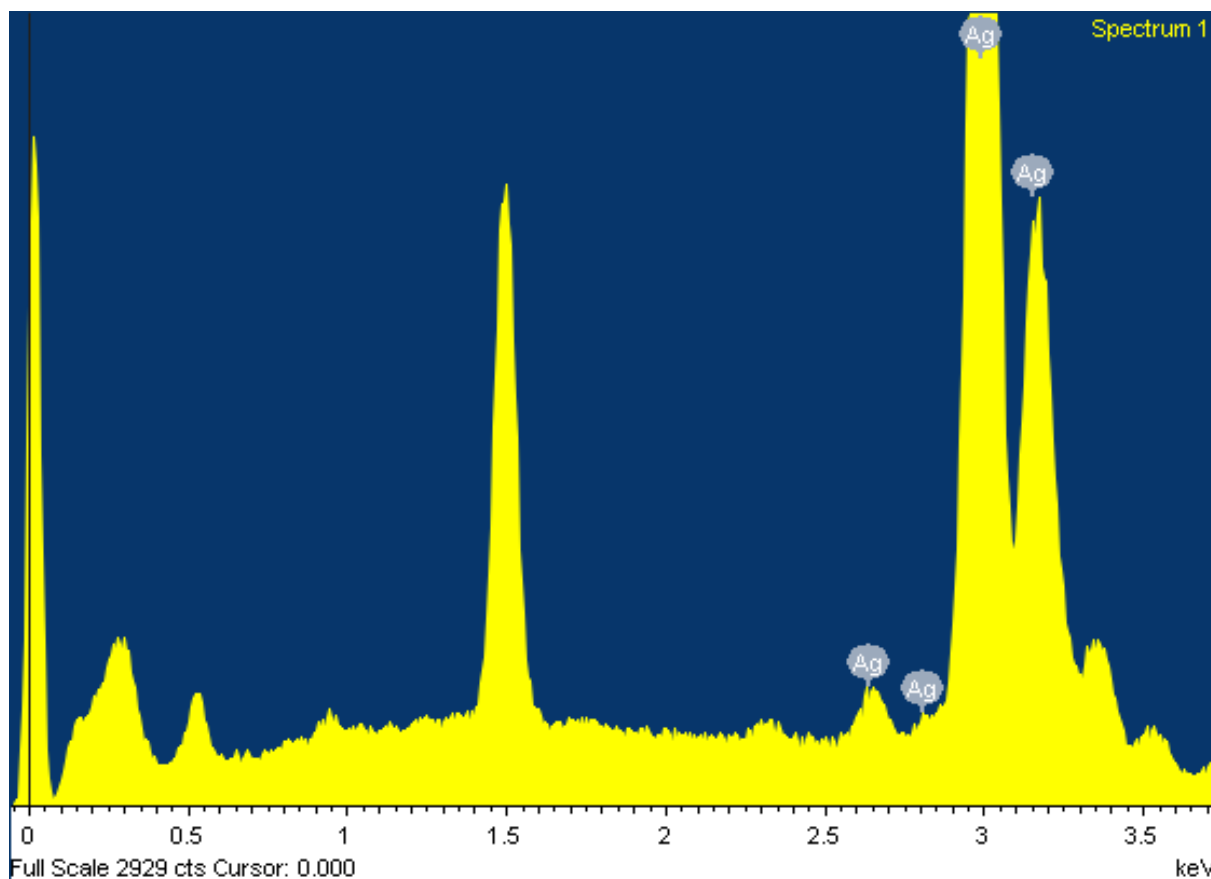
Na obrázku 4.7 je zobrazen výstup z prvkové analýzy pomocí EDS. Analyzován byl jeden z agregátů které můžeme vidět na obrázku 4.5. Prvková analýza potvrdila přítomnosti stříbra ve vzorku, píky pro stříbro jsou v grafu označeny. Kromě stříbra se ve vzorku nacházel i hliník, znázorněn píkem u 1,5 keV. Ke kontaminaci vzorku hliníkem mohlo dojít například z držáku, na kterém byl vzorek analyzován, nebo mohlo dojít k uvolnění hliníku z hliníkové protielektrody, která byla ponořena v roztoku při tvorbě nanočástic. Píky mezi 0 a 0,5 keV patří uhlíku. Ke kontaminaci uhlíkem pravděpodobně došlo při manipulaci se vzorkem.



Obrázek 4.5: Snímek z elektronového mikroskopu, zvětšení 3000x



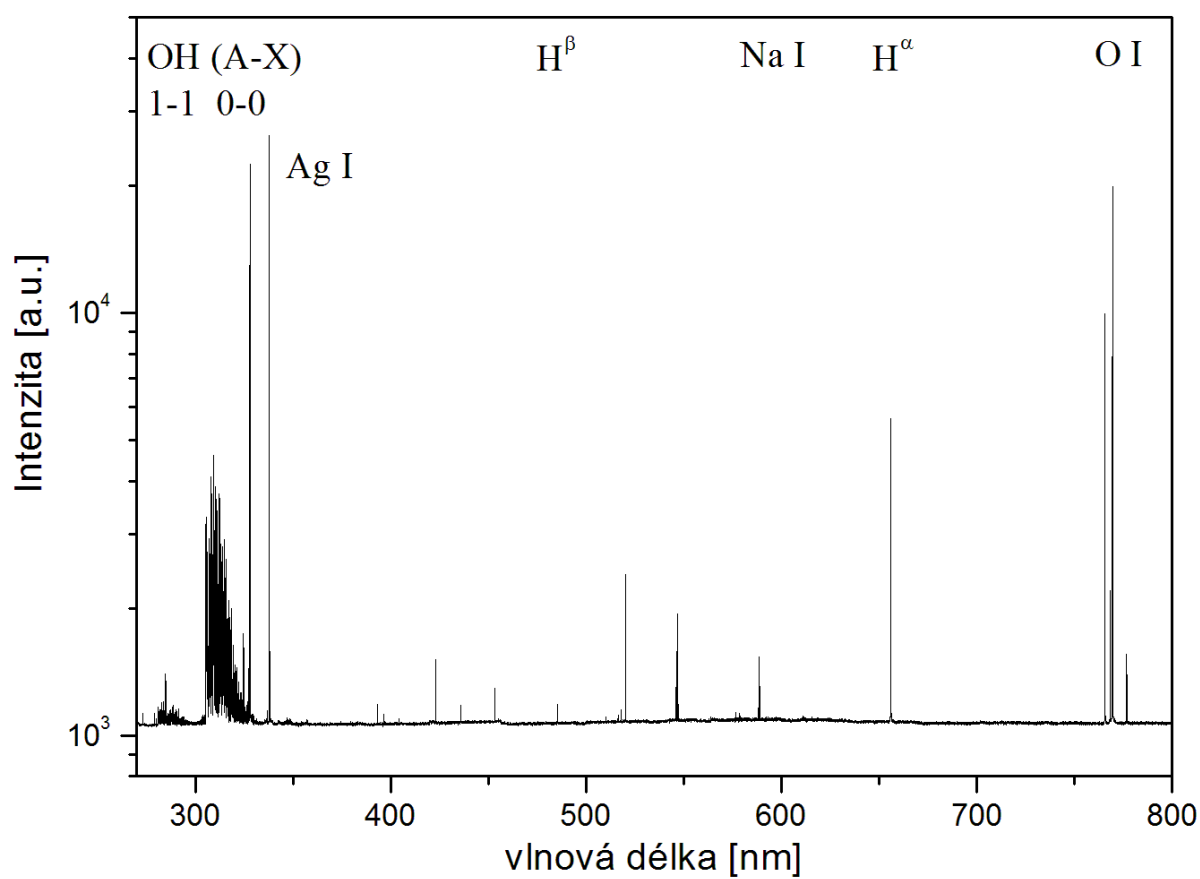
Obrázek 4.6: Snímek z elektronového mikroskopu, zvětšení 50000x



Obrázek 4.7: Výstup z EDS

4.6 Optická emisní spektroskopie

Cílem tohoto měření bylo pouze provést kvalitativní diagnostiku plazmatu, nejedná se o důkaz tvorby nanočástic. Na obrázku 4.8 je přehledové spektrum snímané v rozmezí 270-800 nm. Ionizací vodného roztoku dusičnanu sodného docházelo k tvorbě OH radikálů, atomárního vodíku, kyslíku a stříbra. Plazma obsahovalo i atomární sodík, ten však nebyl v obsažen v roztoku, jedná se pouze kontaminaci z kádinky nebo přístroje.



Obrázek 4.8: Výstup z OES

5 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo prostudovat tvorbu stříbrných nanočástic pomocí elektrického výboje v kapalinách. Byl zkoumán vliv polarity napětí a dodaného výkonu, časový vývoj tvorby nanočástic a vliv koncentrace prekursoru na tvorbu nanočástic. Také byl zkoumán vliv přidání jiného k elektrolytu k roztoku.

Teoretická část této práce je zaměřena na vlastnosti a využití plazmatu, generaci výbojů v kapalinách a také na techniky diagnostiky nízkoteplotního plazmatu. Dále byla provedena rešerše různých metod přípravy nanočástic, včetně plazmochemických metod, stejně jako byly prozkoumány různé metody charakterizace nanočástic. Nakonec se teoretická část zaměřuje na využití stříbrných nanočástic v medicínských aplikacích.

Experimentální část se zaměřuje na popis aparatury, která byla během všech měření používána, stejně jako výčet dalších přístrojů a chemikálií. V této části je též popsán obecný postup přípravy vzorků a průběh experimentu, který byl u všech měření téměř totožný.

V kapitole Výsledky a diskuze jsou rozebrány všechny experimenty i s jejich výsledky. Nejprve byl zkoumán vliv polarity napětí a dodávaného výkonu. Bylo zjištěno, že pokud má plazmová tryska zápornou polaritu a hliníková protielektroda má kladnou polaritu, začne v roztoku docházet k tvorbě nanočástic. V tomto experimentu bylo také zjištěno, že s navýšením výkonu dojde také k vyšší tvorbě nanočástic v roztoku. Pro potvrzení této hypotézy byl experiment ještě jednou zopakován se stejným výsledkem.

Odebíráním vzorků v půlminutových intervalech byl sledován časový průběh tvorby nanočástic. Porovnáním všech odebraných vzorků v časech 0, 30, 60, 90 a 120 s bylo zjištěno, že čím déle působí výboj na roztok dusičnanu stříbrného, tím více nanočástic se vytvoří. Čas má ale také negativní vliv – při příliš dlouhém působení výboje na roztok začíná docházet k tvorbě agregátů.

Zkoumáno bylo také, jaký vliv má koncentrace dusičnanu stříbrného na tvorbu stříbrných nanočástic. Bylo zjištěno, že již při nejnižší koncentraci, která byla 25 mg/l dusičnanu stříbrného se začínají tvořit nanočástice. Nejvíce nanočástic se vytvořilo při koncentracích 50 a 75 mg/l dusičnanu sodného. Při koncentraci 150 mg/l tvorba nanočástic mírně klesla, navíc docházelo k tvorbě agregátů, což není pro další aplikace vhodné. Pro tvorbu nanočástic touto metodou postačí použití nízkých koncentrací roztoků.

Nakonec byl k roztoku dusičnanu stříbrného přidán dusičnan sodný, abychom zjistili, jaký vliv má na tvorbu nanočástic přídavek elektrolytu. Přidáním dusičnanu sodného do roztoku se snížilo potřebné napětí na zapálení výboje. Elektrolyt měl však negativní vliv na tvorbu nanočástic. Při koncentraci 25 mg/l dusičnanu sodného došlo pouze k mírnému poklesu nanočástic v roztoku, při koncentraci 50 mg/l k tvorbě nedocházelo vůbec. Elektrolyt má sice kladný vliv na spotřebu energie, ale aby nezamezil tvorbě nanočástic, musíme použít pouze velmi malé množství.

Pro potvrzení, jestli v roztoku skutečně docházelo k tvorbě stříbrných nanočástic, byla provedena analýza na rastrovacím elektronovém mikroskopu s energo disperzním spektrometrem pro prvkovou analýzu. Snímky z mikroskopu potvrdily přítomnost nanočástic o rozměrech asi 100 nm. EDS analýza potvrdila přítomnost stříbra.

V této bakalářské práci byla prostudována tvorba stříbrných nanočástic elektrickým výbojem v roztoku dusičnanu stříbrného. Bylo dokázáno, že touto metodou k tvorbě nanočástic skutečně dochází a byly stanoveny podmínky, za kterých k jejich tvorbě dochází.

Nanočástice byly poté vhodnými metodami charakterizovány. Všechny body v zadání byly tímto splněny.

Metoda se zdá být oproti jiným časově nenáročná. Výhoda je také z hlediska použití chemikálií, kterých bylo použito jen malé množství. Protože stačí jen krátké působení výboje na to, aby k tvorbě nanočástic došlo, je tato technika i energeticky velmi výhodná. V budoucích pracích by se mohl zkoumat časový průběh tvorby nanočástic nejen pomocí UV-VIS spektrometrie, ale také například pomocí SEM. Aby se zjistila distribuce velikostí nanočástic, může být použita laserová difrakce. Dále by se mohla zkoumat tvorba nanočástic z jiných prekurzorů, než je dusičnan stříbrný, nebo přidání velmi malých množství elektrolytů pro zjištění, jaká koncentrace nezamezí tvorbě nanočástic a zároveň sníží potřebný výkon na zapálení výboje. Pro zamezení tvorby agregátů by se do roztoků mohly přidat stabilizátory.

Literatura

- [1] Šunka, P.: Impulsní elektrické výboje ve vodě a jejich využití v ekologii a medicíně aneb kam až sahá čtvrté skupenství hmoty. In *Ústav fyziky plazmatu AV ČR*, [online, citováno 25.3.2018].
- [2] Řezanka, P.: Nanočástice. [Online; navštíveno 17.03.2018].
URL <http://ksicht.natur.cuni.cz/serialy/nanocastice/1>
- [3] El-Nour, K. M. A.; Eftaiha, A.; Al-Warthan, A.; aj.: Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, ročník 3, č. 3, 2010: s. 135–140, ISSN 1878-5352, doi:<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.04.008>.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210000377>
- [4] Prucek, R.; Kilianová, M.: *Cvičení ze základů nanomateriálové chemie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2006, ISBN 978-80-244-3752-1, [online, cit. 2017-03-17].
URL http://aplchem.upol.cz/predmety/CZNM/SKRIPTA/skripta_CZNM_final.pdf
- [5] Henglein, A.: Colloidal Silver Nanoparticles: Photochemical Preparation and Interaction with O₂, CCl₄, and Some Metal Ions. *Chem. Mater.*, ročník 10, 1998: str. 444–450, doi:[10.1021/cm970613j](https://doi.org/10.1021/cm970613j).
URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm970613j>
- [6] Ashkarran, A. A.: A novel method for synthesis of colloidal silver nanoparticles by arc discharge in liquid. *Current Applied Physics*, ročník 10, č. 6, 2010: s. 1442 – 1447, ISSN 1567-1739, doi:<https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.05.010>.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173910001446>
- [7] Patel, J.; Němcová, L.; Maguire, P.; aj.: Synthesis of surfactant-free electrostatically stabilized gold nanoparticles by plasma-induced liquid chemistry. *Nanotechnology*, ročník 24, č. 24, 2013: str. 245604.
URL <http://stacks.iop.org/0957-4484/24/i=24/a=245604>
- [8] Burakov, V. S.; Nevar, E. A.; Nedel'ko, M. I.; aj.: Synthesis and modification of molecular nanoparticles in electrical discharge plasma in liquids. *Russian Journal of General Chemistry*, ročník 85, č. 5, May 2015: s. 1222–1237, ISSN 1608-3350, doi:[10.1134/S1070363215050400](https://doi.org/10.1134/S1070363215050400).
URL <https://doi.org/10.1134/S1070363215050400>
- [9] Wei, L.; Lu, J.; Xu, H.; aj.: Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. *Drug Discovery Today*, ročník 20, č. 5, 2015: s. 595 – 601, ISSN 1359-6446, doi:<https://doi.org/10.1016/j.drudis.2014.11.014>.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359644614004681>

- [10] Martišovitéš, V.: *Základy fyziky plazmatu*. Bratislava, Univerzita Komenského v Bratislavě, 2006, ISBN 80-223-1983-X.
- [11] Kozáková, Z.: *Electric Discharges in Water Solutions*. Habilitační práce, Fakulta chemická VUT v Brně, 2011.
- [12] Clements, J. S.; Sato, M.; Davis, R. H.: Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reactions Using a Pulsed High-Voltage Discharge in Water. *IEEE Transactions on Industry Applications*, ročník IA-23, č. 2, March 1987: s. 224–235, ISSN 0093-9994, doi:10.1109/TIA.1987.4504897.
- [13] Kozáková, Z.: Elektrické výboje v kapalinách. [Online, vytvořeno 14.06.2011; navštíveno 11.03.2018].
URL <http://www.chempoint.cz/elektricke-vyboje-v-kapalinach>
- [14] Schmiedt, L.; Jílek, M.: Úvod do fyziky plazmatu. [Online; navštíveno 11.03.2018].
URL <http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/s4r/plazma/?p=2>
- [15] Krčma, F.; Slavíček, P.: Optické metody diagnostiky plazmatu pro depozice tenkých vrstev za nízkého tlaku. In *Učební text Vysokého učení technického v Brně, Fakulty chemické.*, [online, citováno 24.3.2018].
URL <http://www.fch.vut.cz/~krcma/vyuka/plazma/optickadiagnostika.pdf>
- [16] Krčma, F.: Optická emisní spektroskopie, Návod pro praktikum z plazmochemie. [Online; citováno 20.4.2018].
URL <http://moodle.vutbr.cz>
- [17] Kvítek, L.; Pucek, R.; Panáček, A.; aj.: Nanočástice stříbra - příprava, využití, aplikace. In *Nanocon 2009*, 2009.
- [18] Kalina, M.; Smílek, J.: *Praktický úvod do nanotechnologií (Laboratorní úlohy)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017, [online, cit. 2018-04-30].
URL <https://moodle.vutbr.cz/>
- [19] Yin, Y.; Li, Z.-Y.; Zhong, Z.; aj.: Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the Tollens process. *J. Mater. Chem.*, ročník 12, 2002: s. 522–527, doi:10.1039/B107469E.
URL <http://dx.doi.org/10.1039/B107469E>
- [20] Rao, N.; Girshick, S.; Heberlein, J.; aj.: Nanoparticle formation using a plasma expansion process. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, ročník 15, č. 4, Dec 1995: s. 581–606, ISSN 1572-8986, doi:10.1007/BF01447062.
URL <https://doi.org/10.1007/BF01447062>
- [21] Burakov, V.; Savastenko, N.; Tarasenko, N.: Electrical discharges in liquids for nanoparticles production. In *The 28th International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, 2007.
- [22] Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. Nakladatelství Pavel Klouda, 2002, ISBN 80-86369-07-2, 132 s.

- [23] Hošek, J.: *Úvod do nanotechnologie*. České vysoké učení technické v Praze, 2010, ISBN 978-80-01-04555-8, [online, cit. 2018-04-16].
- [24] Wasserbauer, J.: Není povrch jako povrch – EDS, WDS a EBSD. [Online, vytvořeno 13. 12. 2011; navštíveno 20.04.2018].
URL <http://www.chempoint.cz/neni-povrch-jako-povrch>
- [25] Šimek, M.; Grünwaldová, V.; Kratochvíl, B.: Současné metody měření velikosti částic farmaceutických látek a jejich omezení. *Chemické listy*, ročník 108, č. 1, 2014: s. 50–55.
- [26] Martinez-Gutierrez, F.; Olive, P. L.; Banuelos, A.; aj.: Synthesis, characterization, and evaluation of antimicrobial and cytotoxic effect of silver and titanium nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, ročník 6, č. 5, 2010: s. 681 – 688, ISSN 1549-9634, doi:<https://doi.org/10.1016/j.nano.2010.02.001>.
URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S154996341000095X>

7 Seznam použitých zkratek a symbolů

eV	elektronvolt
UV	ultrafialové
VIS	viditelné
CCD	Charge-Coupled Device
M	molární
mM	milimolární